

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



EP 04/05882

REC'D 28 JUN 2004

WIPO EPO-BERLIN

15-06-2004

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

**Aktenzeichen:** 103 26 827.8

**Anmeldetag:** 12. Juni 2003

**Anmelder/Inhaber:** AMI Agrolinz Melamine International GmbH,  
Linz/AT  
  
(vormals: Agrolinz Melamin GmbH)

**Bezeichnung:** Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von  
Melamin im einphasigen Rohrreaktor

**IPC:** C 07 D 251/60

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der  
ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 11. Mai 2004  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident  
Im Auftrag

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Hoß

## Beschreibung

Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung von Melamin im einphasigen Rohrreaktor

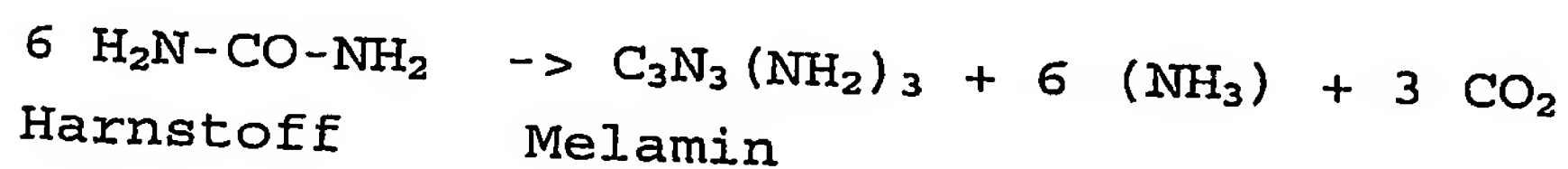
5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren nach dem Oberbegriff des Anspruchs 1 und eine Vorrichtung nach dem Oberbegriff des Anspruchs 14.

- 10 Jeder Reinstoff weist als charakteristische Stoffeigenschaften eine kritische Temperatur, einen kritischen Druck und ein kritisches Volumen auf. Befindet sich ein Stoff im überkritischen Zustand, so existiert keine Trennung mehr zwischen einer Flüssigphase und einer Gasphase.
- 15 Das überkritische Fluid verhält sich in völlig eigner Weise. Zum Beispiel kann ein überkritischer Stoff eine Viskosität eines Gases aufweisen bei der Dichte einer Flüssigkeit. Durch die Variation des Drucks und der Temperaturbedingungen können die Fließeigenschaften eines Stoffes meist in weiten
- 20 Bereichen gezielt beeinflusst werden.

Bei einer Mischung von überkritischen Stoffen (z.B. Ammoniak und Kohlendioxid) mit unterkritischen Stoffen (je nach Temperatur z.B. Melamin) kann es bei vollständiger Mischbarkeit zu Gemischeigenschaften kommen, die denen überkritischer Stoffe entsprechen. Dies bedeutet, dass das Gemisch einphasig vorliegt.

- 30 Es ist bekannt (siehe z.B. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5. Auflage, Vol. A16, S. 171 ff), Melamin durch thermische Umsetzung zu Melamin gemäß



35

herzustellen. Dabei wird geschmolzener Harnstoff ( $T_{\text{Schmelz}} = 132 \text{ }^\circ\text{C}$ ) eingesetzt. Als Reaktionsprodukt fallen Melamin,

Ammoniak und Kohlendioxid an. Ammoniak und Kohlendioxid werden zusammen als Offgas bezeichnet.

5 Grundsätzlich gibt es zwei Herstellungsverfahren für Melamin, nämlich nicht-katalytische, Hochdruckverfahren und katalytische Niederdruckverfahren.

10 Bei Niederdruckverfahren wird eine Gasphasenreaktion bei Drücken von typischerweise 10 bar und Temperaturen zwischen 390 bis 410 °C durchgeführt. Bei den Hochdruckverfahren wird eine Flüssigphasenreaktion bei Temperaturen zwischen 370 bis 425 °C und Drücken zwischen 70 und 150 bar durchgeführt.

15 Dabei besteht bei beiden Verfahrensvarianten der Nachteil, dass große Mengen an Offgas anfallen. Da diese Stoffe bei den Reaktionsbedingungen in der Gasphase vorliegen, muss insbesondere der Reaktor entsprechend groß dimensioniert werden. Da das Reaktionsgemisch stark korrosiv ist, müssen die relativ großen Reaktionsbehälter aus besonderem Material, z.B. Titan gefertigt werden.

20 Eine Verwendung eines kompakten Rohrreaktors kommt bei diesen Bedingungen nicht in Betracht, da das Offgas den nicht umgesetzten Harnstoff sehr schnell aus dem Reaktor schiebt. Es läge ein zweiphasiges Reaktionsgemisch vor. Außerdem ist der Wärmeübergang unter diesen Bedingungen schlecht, so dass sehr große Wärmeübergangsflächen benötigt werden, um die hohe Reaktionswärme einzubringen, was die Reaktoren weiterhin stark verkompliziert.

30

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren und eine Vorrichtung zu schaffen, mit denen eine effizientere Reaktion zu Melamin möglich ist.

35 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch ein Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst.

Erfindungsgemäß läuft die Reaktion von Harnstoff zu Melamin zumindest teilweise bei Reaktionsbedingungen ab, bei denen mindestens ein Edukt, Zwischenprodukt und / oder Endprodukt in einem überkritischen Zustand vorliegt. Auch bildet die Mischung aus mindestens einem Edukt, Zwischenprodukt und / oder Endprodukt eine im Wesentlichen homogenen Phase, insbesondere liegen alle Edukte, Zwischenprodukte und / oder Endprodukte in vollständiger Lösung vor.

Durch die Verwendung eines "überkritischen Gemisches" lässt sich eine Einphasigkeit herstellen, durch die das Reaktorvolumen stark reduziert werden kann.

Dadurch kann Material und Bauraum eingespart werden. Dies führt auch zu einem verbesserten Sicherheitsaspekt, da die unter Hochdruck stehende Stoffmenge kleiner ist. Durch den hohen Druck wird im Übrigen auch die Melaminqualität verbessert, da der Anteil an Nebenprodukten verringert wird.

Die überkritischen Stoffeigenschaften führen bei entsprechender Strömungsgeschwindigkeit, die wegen dieser Stoffeigenschaften bei erträglichem Druckverlust erreichbar ist, zu einer sehr hohen Wärmeübergangszahl, die den Eintrag der notwendigen Reaktionsenergie über die relativ kleine Rohrwandfläche gestattet.

Vorteilhaft ist es, wenn die Reaktion zumindest teilweise bei einem Druck über 550 bar, insbesondere zwischen 600 und 800 bar abläuft. In vorteilhafter Weise läuft die Reaktion zumindest teilweise bei einer Temperatur von mindestens 350 °C, insbesondere 400 °C ab.

In einer vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens läuft die Reaktion in einem kontinuierlichen Rohrreaktor ab. Dabei ist es besonders vorteilhaft, wenn der Rohrreaktor zur Erzeugung der Reaktionstemperatur wenigstens teilweise beheizt wird.

Ferner ist es vorteilhaft, wenn flüssiger Harnstoff als Edukt eingesetzt wird.

- 5 Das Erreichen des Reaktionsdrucks wird vorteilhafterweise vor dem Reaktor durch eine Hochdruckpumpe bewirkt, die den flüssigen Harnstoff fördert.

- 10 In einer weiteren vorteilhaften Ausgestaltung des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das Reaktionsprodukt des Reaktors zur Verfestigung des Melamins in einen Entspannungsbehälter mit Druck kleiner als 200 bar, insbesondere Atmosphärendruck entspannt.

- 15 Durch die Entspannung von einem sehr hohen Druck tritt eine deutliche Abkühlung ein. Vorteilhafterweise ist der Entspannungsbehälter temperierbar.

- 20 Dabei kann es vorteilhaft sein, wenn ein im Entspannungsbehälter entstehendes Offgas, mindestens den Druck einer Harnstoffsynthese aufweist, so dass es einer Harnstoffsyntheseanlage zugeführt werden kann.

Auch ist es vorteilhaft, wenn die erfindungsgemäße Vorrichtung eine Entspannungsvorrichtung, insbesondere ein Ventil zur kontrollierten Entspannung in den Entspannungsbehälter aufweist.

- 30 Des Weiteren ist es vorteilhaft, wenn eine Regelungsvorrichtung zur Druckregelung im Reaktor vorgesehen ist, besonderes wenn die Regelungsvorrichtung für den Reaktordruck mit der Entspannungsvorrichtung gekoppelt ist.

- 35 Die Aufgabe wird auch durch eine Vorrichtung mit den Merkmalen des Anspruch 13 gelöst, wobei ein Reaktor als Rohrreaktor für überkritische Reaktionsbedingungen ausgebildet ist. Ein solcher Reaktor kann sehr kompakt gebaut



werden.

In vorteilhafter Weise weist der Rohrreaktor eine Titan-Legierung auf, um gegen korrosive Medien geschützt zu sein.

Auch ist es vorteilhaft, wenn die erfindungsgemäße Vorrichtung eine Entspannungsvorrichtung zur Entspannung von Reaktionsprodukten in einen Entspannungsbehälter aufweist.

Die Erfindung wird nachfolgend unter Bezugnahme auf die Figuren der Zeichnungen an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 ein Verfahrensfließbild für einen überkritischen Melaminprozess;

Fig. 2a-2d Messergebnisse für die Änderung des Volumens in Abhängigkeit vom Druck.

In Fig. 1 ist eine Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens dargestellt. Dabei geht es um die Produktion von Melamin (2,4,6-Triamino-1,3,5,-Triazin,  $C_3N_6H_6$ ) aus Harnstoff (Carbamid,  $CO(NH_2)_2$ ).

Dazu wird Harnstoff in einem Vorlagebehälter 1 vorgelegt und nach Bedarf einem Reaktor 4 zugeführt.

Der Harnstoff im Vorlagebehälter 1 wird bei einer Temperatur von etwas mehr als  $132^\circ C$  vorgelegt. Anschließend wird die Harnstoffschmelze durch eine Hochdruckpumpe 3 (z.B. Membran-Kolbenpumpe oder Zahnradpumpe) auf ein Druckniveau gebracht, das so hoch liegt, dass die nachfolgende Reaktion im Reaktor 4 im Wesentlichen einphasig verlaufen kann.

Das Phasenverhalten kann bestimmt werden, indem die Volumenänderung in Abhängigkeit der Temperatur bei konstantem Druck gemessen wird. Bei niedrigen, konstant gehaltenen

Drücken (z.B. 130 bar), d.h. beim Vorliegen eines zweiphasigen Gemisches, ist ein sprunghafter Anstieg des Volumens bei steigender Temperatur zu erkennen; eine gasförmige Phase entsteht. Führt man die gleiche Messung bei einem höheren Druck (z.B. 800 bar) durch, so erkennt man, dass die Volumenzunahme mit steigender Temperatur ohne Sprung ansteigt; es entsteht keine neue Phase. Zusätzlich kann man die für die Erwärmung notwendige Wärmemenge im Kalorimeter bestimmen.

10

Der Druck im Reaktor 4 wird, um Einphasigkeit zu erreichen, über 550 bar, vorzugsweise im Bereich von 600 bis 800 bar liegen.

15

Zur Erzielung eines akzeptablen Umsatzes wird der Reaktor 4 auf mindestens 350 °C, vorzugsweise um 400°C geheizt. Dazu wird der Reaktor 4 über seine Länge mit einer Heizung 41 auf die Prozesstemperatur gebracht. Bei diesen Bedingungen liegt das Reaktionsgemisch in einer einzigen Phase vor. Die

20

Strömung wird in diesem Fall als Pfropfenströmung ausgebildet, so dass sich ein intensiver Wärmeübergang einstellen kann.

Die ansonsten als zweite Phase vorliegenden Offgase sind Teil der Reaktionsmasse mit überkritischen Stoffeigenschaften. Der Reaktor 4 ist als kontinuierlicher Rohrreaktor ausgebildet.

Nach dem Reaktor 4 werden die Reaktionsprodukte (Melamin, Ammoniak, Kohlendioxid,  $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ ,  $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ , Reste von Harnstoff (z.B. 15%)) über eine Entspannungsvorrichtung 5 in einen Entspannungsbehälter 6 geleitet.

30

Die Entspannungsvorrichtung 5 ist als Ventil ausgebildet. Durch die Entspannung der Reaktionsprodukte bildet sich im Entspannungsbehälter 6 ein Druck aus. Es kann ein geringer Druck gewählt werden um die Anlagenkosten gering zu halten, es kann aber auch ein Druck von etwa 200 bar gewählt werden,

35

um das Offgas in eine Harnstoffanlage zurück zu führen. Auch Quensen in z.B. Ammoniak oder Wasser ist denkbar.

Die Temperatur im Entspannungsbehälter 6 kann zwischen Raumtemperatur und der Hydrolyse- bzw. Zersetzungstemperatur des Melamins gewählt werden. Dabei verfestigt sich das Melamin sehr schnell oder kann im Quenchmedium gelöst werden. Der Entspannungsbehälter 6 ist mit einer Temperiertvorrichtung ausgestattet, die wahlweise ein Heizen oder Kühlen erlaubt. Durch die Temperierung kann z.B. der physikalische Zustand des Melamins in weiten Grenzen beeinflusst werden.

Das Ventil 5 dient auch als Stellglied für eine Regelungsvorrichtung 42, die hier als PI-Regler ausgebildet ist. Grundsätzlich können natürlich auch andere Regelmechanismen, z.B. Mehrgrößenregelungen gewählt werden. Auch sind u.U. notwendige Sicherheitsventile oder Sicherheitsregelungen hier nicht dargestellt.

Nach dem Entspannen werden die gasförmigen Offgase oben aus dem Entspannungsbehälter 6 abgeführt. Wenn der Entspannungsbehälter 6 entsprechend temperiert ist, kann das Carbamat ( $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ ) in Kohlendioxid und Ammoniak (Offgas) thermisch zersetzt werden. Bei einem geeigneten Druckniveau im Entspannungsbehälter 6 kann das Offgas in den Hochdruckteil einer Harnstoffsynthese rückgeführt werden.

Die festen oder im Quenchmedium aufgenommenen Bestandteile (Melamin,  $\text{NH}_2\text{COONH}_4$ ,  $\text{NH}_2\text{CONH}_2$ ) werden aus dem Entspannungsbehälter 6 ausgetragen und werden dann zu einem weiteren Verarbeitungsschritt 7, z.B. einer Konfektionierung oder zu einer hier nicht näher dargestellten Umkristallisation zu einer Wäsche geführt.

In Fig. 2a bis 2d sind Messergebnisse dargestellt, die bei der Herstellung von Melamin in Gegenwart von Ammoniak und Kohlendioxid gewonnen wurden. Dargestellt ist jeweils die



Änderung des Volumens in Abhängigkeit von der Temperatur. Der Druck wurde jeweils konstant gehalten.

Bei dem niedrigsten Druck von 130 bar (Fig. 2a) ist  
5 erkennbar, dass oberhalb von ca. 265°C eine starke  
Volumenzunahme einsetzt, d.h. es entsteht eine zweite,  
gasförmige Phase. Bei der nächsten Druckstufe von 350 bar  
(Fig. 2b) fällt die Druckzunahme oberhalb von 300 °C nicht  
mehr ganz so heftig auf; der Gradient ist geringer. Dieser  
10 Trend setzt sich bei 600 bar (Fig. 2c) fort. Eine Verdampfung  
dürfte im Bereich von 300 bis 350 °C stattfinden.

Fig. 2d zeigt schließlich die Volumenzunahme bei einem Druck  
von 800 bar. Eine abrupte Volumenzunahme ist praktisch nicht  
15 erkennbar. Dies zeigt, dass die Mischung aus Edukten,  
Zwischenprodukten und Endprodukten eine im Wesentlichen  
homogene Mischung bilden, deren Volumen relativ monoton mit  
der Temperatur wächst.

20 Die Erfindung beschränkt sich in ihrer Ausführung nicht auf  
die vorstehend angegebenen bevorzugten Ausführungsbeispiele.  
Vielmehr ist eine Anzahl von Varianten denkbar, die von dem  
erfindungsgemäßen Verfahren und der erfindungsgemäßen  
Vorrichtung auch bei grundsätzlich anders gearteten  
Ausführungen Gebrauch machen.

## Bezugszeichenliste

- 1 Vorlagebehälter
- 3 Hochdruckpumpe
- 5 4 Reaktor
- 5 Entspannungsvorrichtung
- 6 Entspannungsbehälter mit Temperiereinrichtung
- 7 Weiterverarbeitungsschritt

## Patentansprüche

- 5 1. Verfahren zur Herstellung von Melamin durch thermische Umwandlung von Harnstoff

dadurch gekennzeichnet,

- 10 a) dass die Reaktion von Harnstoff zu Melamin zumindest teilweise bei Reaktionsbedingungen abläuft, bei denen mindestens ein Edukt, Zwischenprodukt und / oder Endprodukt in einem überkritischen Zustand vorliegt, und

- 15 b) die Mischung aus mindestens einem Edukt, Zwischenprodukt und / oder Endprodukt im Wesentlichen eine homogene Phase bilden, insbesondere alle Edukte, Zwischenprodukte und / oder Endprodukte in vollständiger Lösung vorliegen.

- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion zumindest teilweise bei einem Druck über 550 bar, vorzugsweise zwischen 600 und 800 abläuft.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion zumindest teilweise bei einer Temperatur von mindestens 350 °C, insbesondere 400 °C abläuft.

- 30 4. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Reaktion in einem kontinuierlichen Rohrreaktor (4) durchgeführt wird.

- 35 5. Verfahren nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass der Rohrreaktor (4) wenigstens teilweise beheizt wird.

6. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass Harnstoff als flüssiges Edukt eingesetzt wird.

5

7. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Edukt vor dem Reaktor (4) durch eine Hochdruckpumpe (2) auf den notwendigen Reaktionsdruck gebracht wird.

10

8. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Reaktionsprodukt des Reaktors (4) zur Verfestigung des Melamins in einen Entspannungsbehälter (6) mit einem Druck unterhalb von 200 bar, insbesondere Atmosphärendruck entspannt wird.

15

9. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass ein im Entspannungsbehälter (5) entstehendes Offgas, mindestens den Druck einer Harnstoffsynthese aufweist, so dass es einer Harnstoffsyntheseanlage zugeführt werden kann.

20

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass der Entspannungsbehälter (6) temperiert ist.

11. Verfahren nach Anspruch 10, gekennzeichnet durch eine Entspannungsvorrichtung (5), insbesondere ein Ventil zur kontrollierten Entspannung in den Entspannungsbehälter (6).

30

12. Verfahren nach mindestens einem der vorhergehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch eine Regelungsvorrichtung (5) zur Druckregelung im Reaktor (2).

35

13. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Regelungsvorrichtung (5) für den Reaktordruck mit der Entspannungsvorrichtung (3) gekoppelt ist.

5

14. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1,

dadurch gekennzeichnet,

10

dass der Reaktor (4) als Rohrreaktor für überkritische Reaktionsbedingungen ausgebildet ist.

15

15. Vorrichtung nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass der Rohrreaktor (4) eine Titan-Legierung aufweist.

20

16. Vorrichtung nach Anspruch 14 oder 15, gekennzeichnet durch eine Entspannungsvorrichtung (5) zur Entspannung von Reaktionsprodukten in einen Entspannungsbehälter (6).



## Zusammenfassung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zur Herstellung von Melamin durch thermische Umwandlung von Harnstoff dadurch gekennzeichnet,

5 a) dass die Reaktion von Harnstoff zu Melamin zumindest teilweise bei Reaktionsbedingungen abläuft, bei denen mindestens ein Edukt, Zwischenprodukt und / oder Endprodukt in einem überkritischen Zustand vorliegt, und

10 b) die Mischung aus mindestens einem Edukt, Zwischenprodukt und / oder Endprodukt im Wesentlichen eine homogene Phase bilden, insbesondere alle Edukte, Zwischenprodukte und / oder Endprodukte in vollständiger Lösung vorliegen.

Durch die Einphasenreaktion wird es möglich, eine besonders effizienten Reaktion zu realisieren.

15 Fig. 1

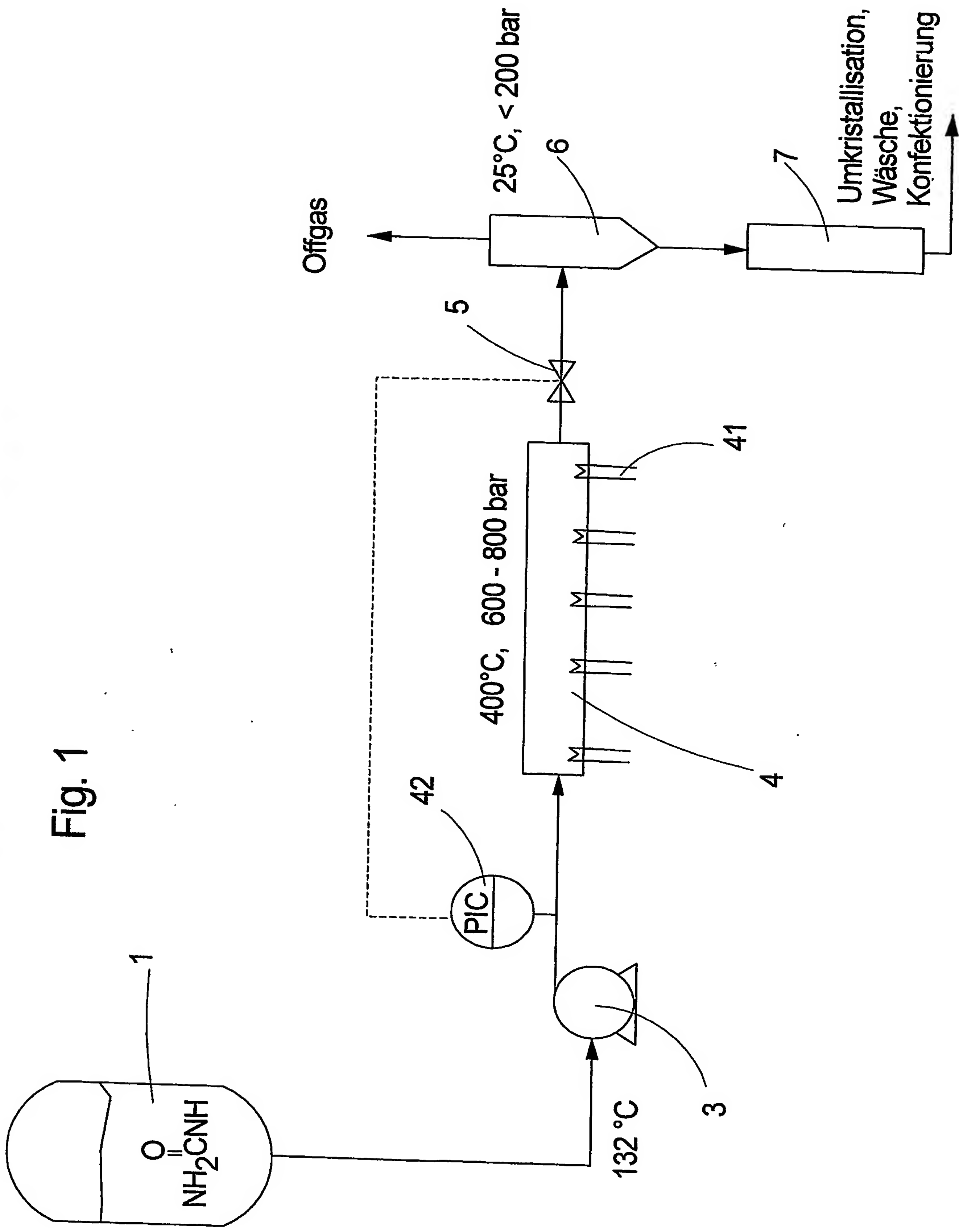


Fig. 1

Fig. 2a

130bar:

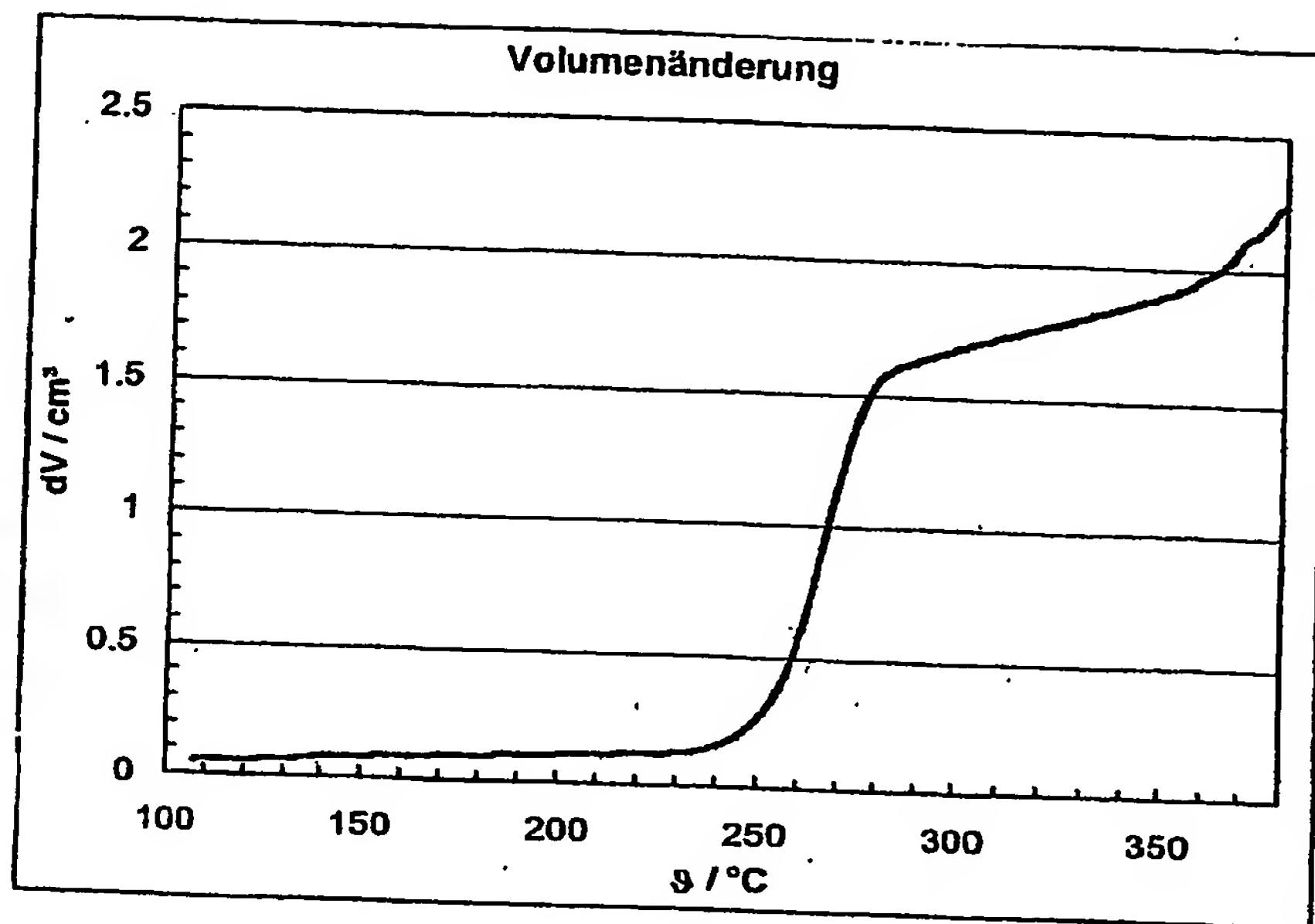


Fig. 2b

350 bar

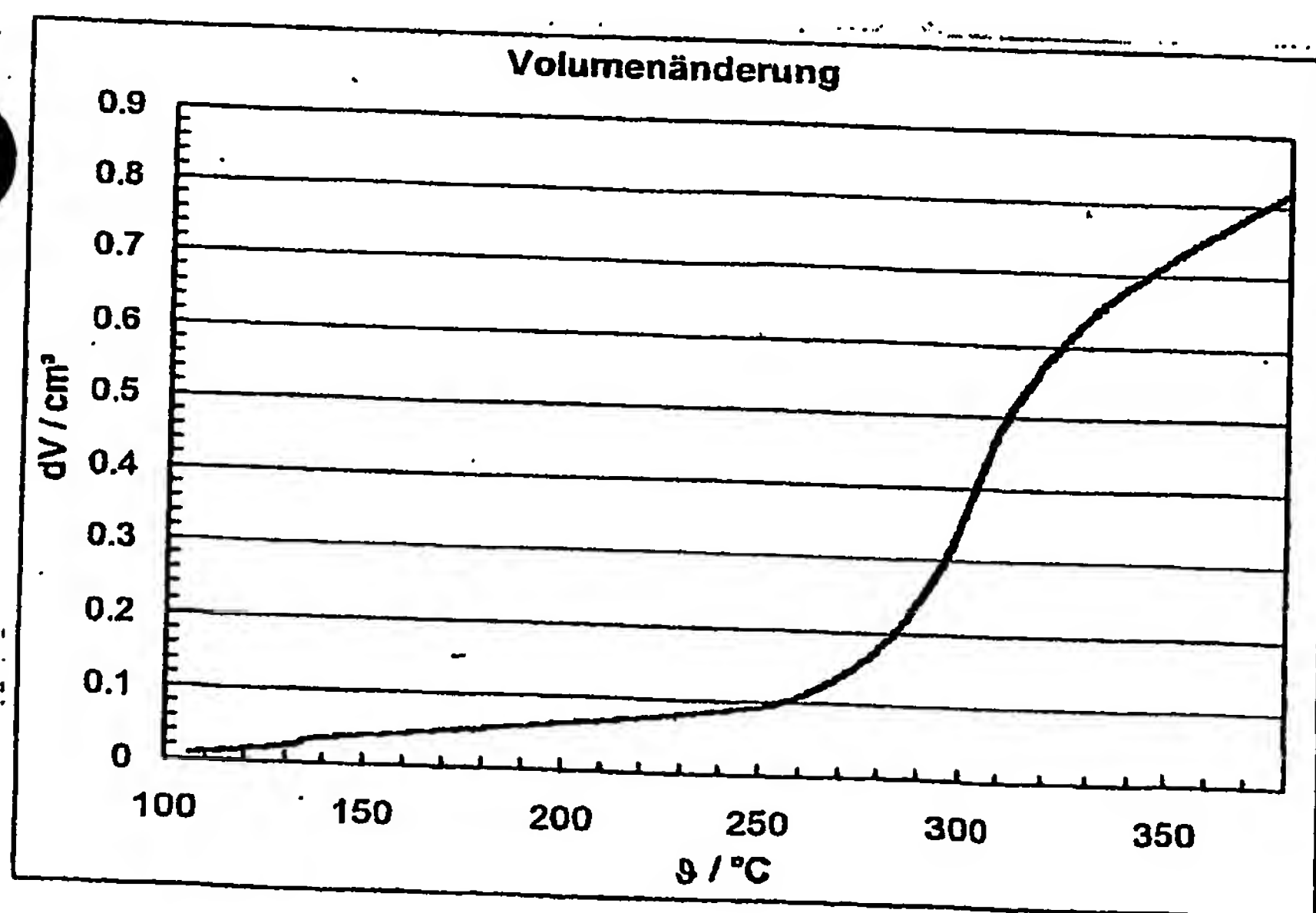


Fig. 2c

600 bar

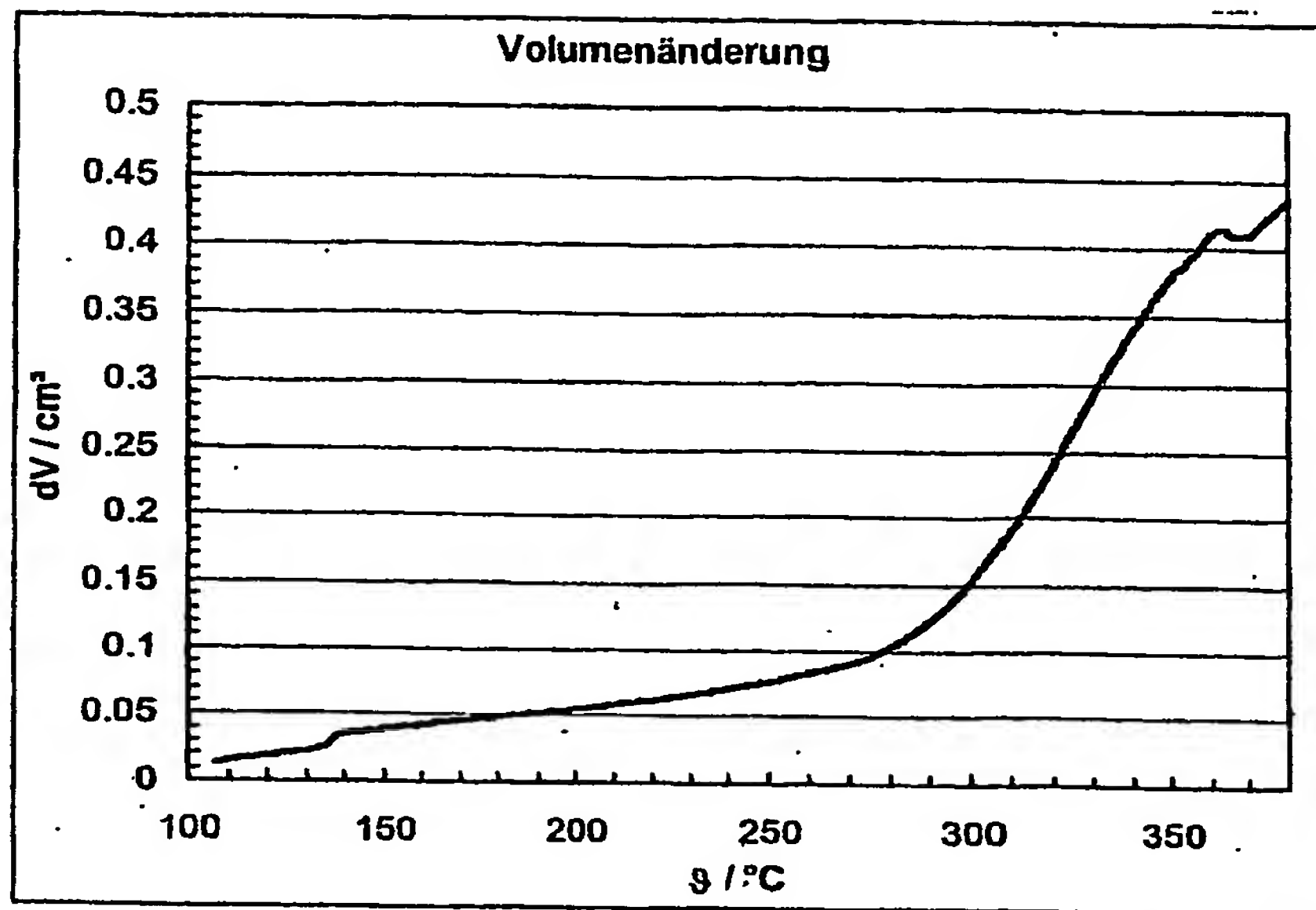
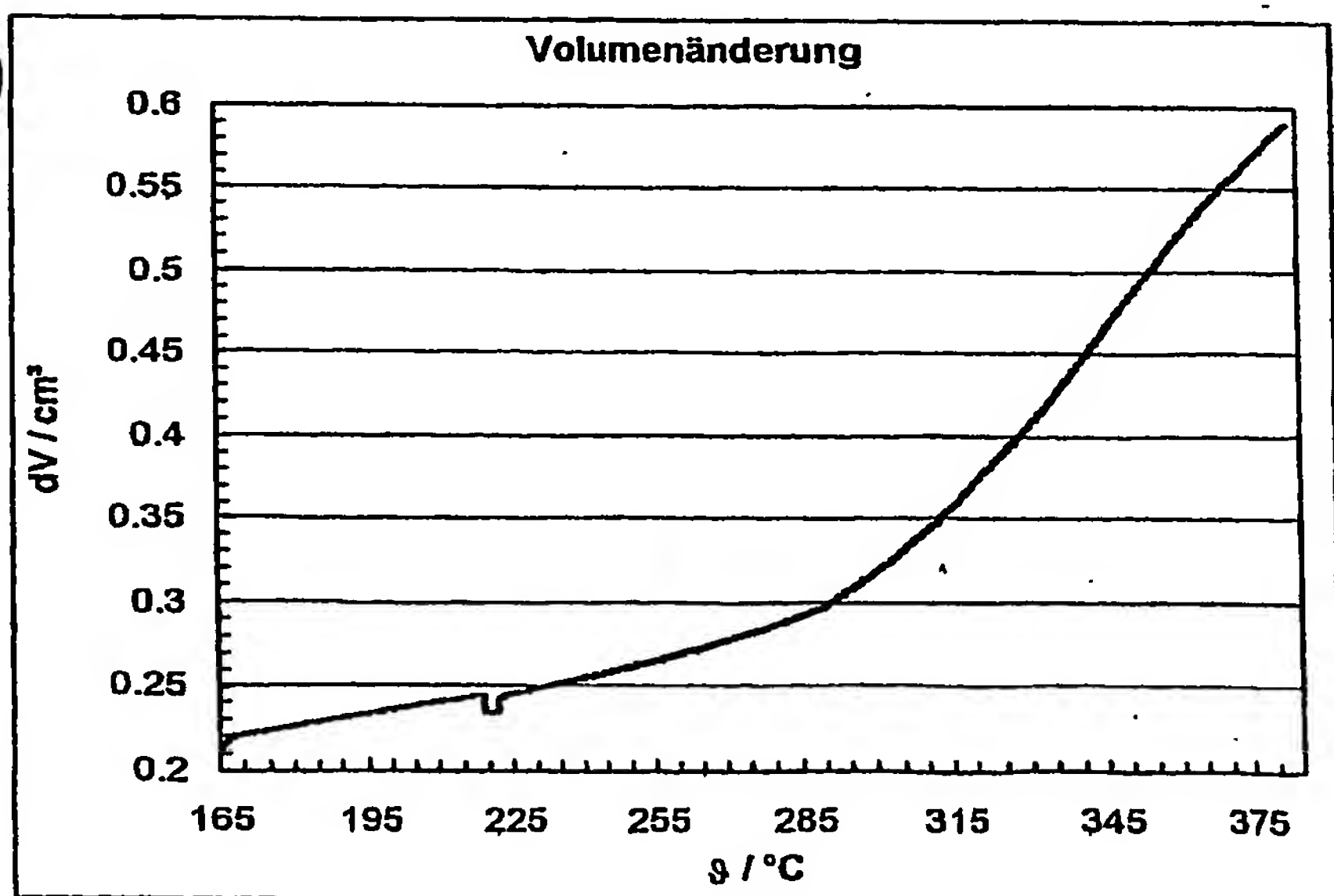


Fig. 2d

800 bar



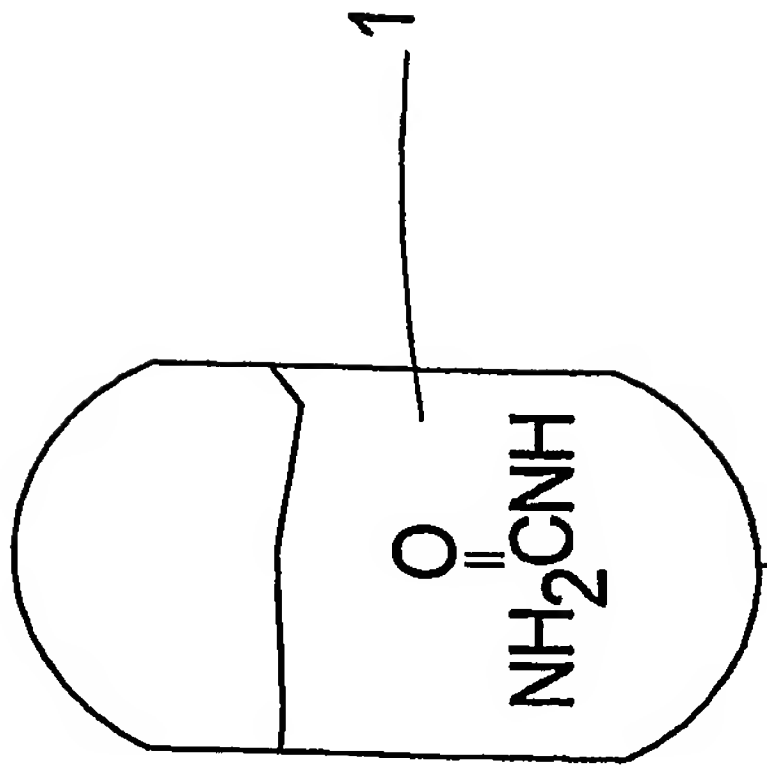


Fig. 1

